

(TRANSLATION)

Our Ref.: OP-5053-PC-US

Prior Art Reference:

Japanese Patent Publication (Post-Examination) No. Sho 35-13242

Date of Publication: September 12, 1960

Filing Date: April 11, 1957

Patent Application No. Sho. 32 (1957)-8934

Claimed Priority Date: April 13, 1956 (Italy)

Title: METHOD OF PRODUCING CRYSTAL BUTADIENE POLYMER

Note: Regarding the names of inventors and the applicant's name in Japanese phonetic symbols, unable to transliterating them back to proper Italian language.

- - - - -  
**Translation of Claim and Notes:**

**CLAIM:**

A method of producing a linear butadiene polymer having 1,2 chain characterized in that the butadiene is polymerized with the aid of a catalyst produced by reacting a metal-alkyl compound of a metal of the third group of the periodic system with an organic chromium complex compound in which the chromium is coordinately bonded with the group having a double bond between carbon, and oxygen and (or) nitrogen.

- - - - -  
**NOTES**

1. The method as claimed in the Claim, wherein a mol ratio between the metal-alkyl compound and the chromium compound is such that the metal-alkyl compound of more than 1 mol with respect to each of oxygen and nitrogen atoms is bonded with the carbon atom in the chromium compound by way of a plurality of bindings, and, in addition, when measured by an X-ray analysis, a crystal having an identical period

of 6.45Å, isotactic 1,2-butadien polymer are produced by extracting the existing amorphous 1,2-polymer from a crude polymer product with a solvent.

2. The method as claimed in the Claim, wherein a mol ratio between the metal-alkyl compound and the chromium compound is such that the metal-alkyl compound of less than 1 mol with respect to each of oxygen and nitrogen atoms is bonded with the carbon atom in the chromium compound by way of a plurality of bindings, and, in addition, a crystal syndiotactic 1,2-butadiene polymer is produced by extracting the existing amorphous 1,2-polymer from a crude polymer product with a solvent.

3. The method as claimed in the Claim, wherein polymerization is performed at a temperature between -80 - 150°C, preferably at 0 - 65°C.

4. The method as claimed in the Claim, wherein the metal-alkyl compound is trialkylaluminum.

5. The method as claimed in the Claim, wherein the organic chromium complex compound is hexacarbonyl chromium or carbonyl chromium, and one or more of the CO group can be substituted by the isotopic basic molecule, such as, ammonium or pyridine.

6. The method as claimed in the Claim, wherein the organic chromium complex compound is alkylchromium or arylcarbylamine.

7. The method as claimed in the Claim, wherein the organic chromium complex compound is chromiumacetylacetonate.

8. The method as claimed in the Claim, wherein polymerization is performed in the presence of an inert hydrocarbon solvent such as benzene or n-heptane.

9. The method as claimed in Note 1 or 2, wherein extraction of

amorphous polymer from the crude polymer product is performed with ether.

10. A linear crystal butadien polymer having 1,2-chain of monomer units and isotactic arrangement and produced by the method as claimed in the Claim and any one of the preceding Notes.

11. A plastic material, elastic material and textile fabrics consisting of butadiene polymer as claimed in Note 10.

/ / / / / / / / / / LAST ITEM / / / / / / / / / / / /

26 B 211  
(13 F 1)

特 許 庁

特 許 出 願 公 告

## 特 許 公 報

昭35-13242

公告 昭 35.9.12 出願 昭 32.4.11 特願 昭 32-8934

優先権主張 1956.4.13 (イタリー国)

発 明 者	ギウリオ、ナツタ	イタリー国ミラン、ヴィア、フィリッポ、ツラチ 18
同	リド、ボリ	同 所
同	アツチリオ、バルヴァ リニ	同 所
出 願 人	モンテカチニ、ソシエ タ、ゼネラル、ベル、 ランダストリア、ミネ ラリア、エ、シミカ	同 所
代理人 弁理士	中 松 潤 之 助	(全7頁)

## 結晶ブタジエン重合体の生成方法

## 図 面 の 略 解

図面に於て第A図はポリブテン、第B図はイソタクテイツクポリブタジエン、第C図はシンジオタクテイツクポリブタジエンの結晶に於けるチェーン構造を示す。

## 発明の詳細なる説明

本発明はブタジエンの重合体の製法に関するものであり而も新規なる型であるブタジエンの重合体の提供を目的として有するものである。更に本発明は前述の新規なる型の重合体の生成法を提供する事を目的として有するものである。

遷移金属の酸素含有化合物とアルミニウムアルキルから得られる或る種の立体特性触媒でブタジエンの線状結晶性重合体が得られることは既に提案された。これらの重合体のX一線分析は、それらの構造は対立せる立体的配置を有する第3炭素原子の規則正しい交互分布に基くものである事を示している。結晶状態に於ては主鎖は平面に配置され、又各チェーンの置換 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 基は結合される主鎖の一つは上に他は下に夫々交互に配置される。チェーンに沿った恒等週期 (identity period) は約  $5.14\text{\AA}$  あり、例えば平面パラフィンジグザグチェーンの4個の炭素原子分節である。この構造を有するブタジエン重合体はシンジオタクテイツクポリブタジエンと呼ばれる。

本発明は後述の条件でブタジエンを重合する事によつて共に赤外線スペクトル写真で主として単量体単位  $1, 2$  一連鎖を有する事を示すが、X一線分析では異なる立体的

構造を有し、その一方はシンジオタクテイツクであり他方はイソタクテイツクである2種の異なる結晶形のブタジエン重合体を任意に生成できるという発見に基くものである。

即ち本発明によれば、前述の如くシンジオタクテイツクポリブタジエンは殆んどなく、主として  $1, 2$  一連鎖とイソタクテイツク配置とX一線分析によつて測定して約  $6.5\text{\AA}$  の恒等週期とを有し、而も前述の重合体に於ける二重結合の90%以上はビニール型であるものであるブタジエンの固体線状重合体が提供される。

配向した繊維のX一線分析によつて容易に示される新重合体の  $6.45\text{\AA}$  の恒等週期はチェーンの6個の炭素原子分節 (segment) に相当する。或る反射光の位置に於ける僅かの差異は別として、X一線スペクトルはイソタクテイツクポリブテンのそれと非常に類似している。

イソタクテイツク  $1, 2$  一連鎖の重合体は赤外線スペクトルで  $14.40\mu$  で強い帯の存在を示し且  $12.40, 11.42, 8.36$  及び  $8.12\mu$  に弱い帯の存在を示す。シンジオタクテイツク構造の特徴である  $15.02$  及び  $12.70\mu$  に於ける帯は弱い又は存在しない。

次の表は新  $1, 2$  一ポリブタジエン、シンジオタクテイツクポリブタジエン及びイソタクテイツクポリブテンより得られる物理的及びレントゲン写真の比較実験結果を示す。

	1, 2-シンジオタクテイツク ポリブタジエン	1, 2-イソタクテイツク ポリブタジエン	イソタクテイツクポリブ テン (°)
恒等週期	$5.14\text{\AA}$	$6.45\text{\AA}$	$6.45\text{\AA}$
相当する単量体単位の数	2	3	3
結晶に於ける鎖構造	平面状	螺旋状の第3対称	螺旋状の第3対称
結晶の比重	0.963	0.96	1
第1次転移温度 (レントゲン写真)	$154^{\circ}\text{C}$	$124^{\circ}\text{C}$	$126^{\circ}\text{C}$
(°)型式1 (六角形の)			

新しい  $1, 2$  一ポリブタジエン重合体の構造は各重合体チェーンの連続炭素原子がチェーンの非常に長い分節 (segments) に沿つて同じ立体構造を保持するものと仮定することによつて明かにされる。結果として、新重合体のチ

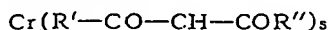
ーンは、第3炭素原子に於ける置換分はエチル基より寧ろビニール基である点を除けば、イソタクテイツク  $1, 2$  一ポリブテンと同一構造を有する。それ故に新ブタジエン重合体はイソタクテイツクと考え得る。

結晶状態に於けるシンジオタクテイツク ポリブタチエンとイソタクテイツク ポリブタチエン及びポリブテンのチェーン構造の差異は図面によつて明かに説明される。即ちA図は、ポリブテンの構造、B図はイソタクテイツク、ポリブタチエン、C図はシンジオタクテイツク、ポリブタチエンの構造を示す。A、B、C図に於ける白点は主鎖の炭素原子を示し、黒点は側鎖の炭素原子を示すものである。A、B、C図の下方部分は末端堅面図に於けるチェーンを示す。C図の上右側の部分は側面堅面図に於けるチェーンを示している。

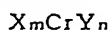
本発明の特徴によれば、新重合体は、メンデリーフの週期律表の第三族の金属のオルガノ—金属化合物とクロムの錯有機化合物とを所定の割合で接触せしめることによつて生成される触媒の存在に於て、 $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度でブタチエンを重合せしめることより成る方法によつて生成される。

触媒を生成するのに使用する好ましいオルガノ金属化合物は、アルミニウム アルキール化合物特にトリエチルアルミニウムの如きトリアルキール類である。

使用される触媒の実例は、トリエチルアルミニウムをクロムヘキサカルボニール又はクロム デビリヂン—テトラカルボニール又はクロム トリビリヂン—トリカルボニールの如きクロム ヘキサカルボニールの誘導体或はクロム アルキール又はアリール—カルビールアミンと反応させることによつて得られるものである。週期律表の第三族の金属のオルガノ—金属化合物と次の型式の化合物との反応生成物が新イソタクテイツクポリブタチエンの生成に触媒として又使用される：



(式中  $\text{R}'$  及び  $\text{R}''$  は1～12個の炭素原子を有する同一又は異なるアルキール又はアリール基を示す。) ブタチエンを重合してイソタクテイツクポリブタチエンを生成するのに使用する触媒を得るために例えばトリエチルアルミニウムと反応するこの最後の型の化合物の中には、クロム トリアセチル アセトネートがある。一般にブタチエンをイソタクテイツクポリブタチエンに重合するのに使用される触媒は、週期律表の第三族の金属のオルガノ—金属化合物を次の一般式の錯化合物と反応せしめることによつて生成される。



(式中  $\text{Y}$  は  $\text{CO}$ ,  $\text{CNR}$  又は  $(\text{R}'\text{CO—CH—COR}'')$  基であり、 $\text{R}'$  及び  $\text{R}''$  は前述の説明と同一であり、 $\text{R}$  はアルキール又はアリール基を表わし、 $\text{X}$  は有機塩基であり  $n$  は2～6の整数、 $m$  は  $\text{Y}$  が  $\text{CO}$  基である時は  $(6-n)$  に等しく、又  $\text{Y}$  が  $\text{CNR}$  又は  $\text{R}'\text{CO—CHCOR}''$  基であるときは0である。) 前記の一般式によつて示される化合物として包含されるものは  $\text{X}_m\text{CrY}_n$  が1個又は夫以上の  $\text{CO}$  基が、アモニアの如き配位した (Coordinate) 塩基分子又はビリジン、フェナントリン等の如き有機塩基によつて置換される所の例えばクロム—デビリヂン—テトラカルボニール及びクロム トリビリヂン—トリカルボニールの如きクロムカーボニールであり或は、 $\text{X}_m\text{CrY}_n$  はクロムヘ

キサフェニールカルビールアミンの如き脂肪族又は芳香族カルビールアミンである。

斯る錯化合物に於ては総てクロムは炭素、酸素及び(又は)窒素原子間の複数結合を有する基、例えば一酸化炭素、イソシアナイド、アセチルアセトン等と配位結合されている。

更に斯かる錯化合物は、もし比較的少量のオルガノ金属化合物と結合 (チタニウム及びバナジウムの如き他の遷移金属の酸素添加有機化合物で起るものと類似である) されるならばシンジオタクテイツク ポリブタチエンを生成し易いことが発見された。

併しながら、もし前述の錯クロム化合物が大過剰のオルガノ金属化合物と反応されるならば、生成される触媒は、1,2 イソタクテイツク ポリブタチエンへの重合に於て特定なものである。

触媒の特殊性及びイソタクテイツク又はシンジオタクテイツク重合体の生成を決定する因子は実にはオルガノ金属化合物とクロム錯化合物との間の比である。

かかる比はオルガノ金属化合物のモル数とクロム ヘキサカルボニール、クロム トリビリジンとリカーボニール、クロム トリアセチルアセトネート (この場合最後の二つの酸素原子は、各アセチルアセトン分子に対して考慮すべきである) の型の化合物に於て、クロムと配位結合している基中に存在する炭素原子と複数原子価結合する酸素又は窒素の原子との間の比の如き比で表わすのが好ましい。

p—メトオキシ—ヘキサフェニール—カルビールアミンの型の化合物が使用される場合にはアルミニウムと酸素及び(或は)窒素との間の比を決定するのにカルビールアミン基の窒素のみを考慮すべきである。何故ならばメトオキシ酸素は複数原子価結合によつて炭素原子と結合しないからである。

一般に、指摘された比の値が1以下 (アルミニウム化合物と遷移金属化合物との間のモル比は6以下) であるときは、生成される触媒は、結晶部分が殆んどシンジオスタテイツク構造である重合生成物を生ずることが発見された。

比が1より高い値、特に1より可成り高い値を有する時は、生成触媒は反対に殆んどがイソタクテイツク構造である重合生成物を生じるものである。

比の中間値はイソタクテイツク構造の重合体とシンジオタクテイツク構造の重合体との混合物を生ずる触媒を与え、その組成は比の所定の値に依るものである。

この組成では、指摘された比が同じ値であつても、使用するクロム化合物の性質によつて相当の影響を与える。

別個にイソタクテイツクを有する非常に高率のシンジオタクテイツク重合体の生成物が望まれるときは、可成り低い比 (前述の指摘された意味で) を有する触媒成分を使用するのが便利であり、別個に1以上では、屢々起る様に、触媒成分が高純度状態でない時に特にそうである。

重合反応は、溶剤として脂肪族又は芳香族炭化水素を使用し、 $65^{\circ}\text{C}$  を超えない温度、好ましくは  $0\sim 65^{\circ}\text{C}$  で操作し、溶液で行うのが好ましい。

この温度範囲以内では重合割合は充分高く、一方交叉結合を促進する様な第2次反応は、非常に制限された程度にのみ起り；生成物は更に加温芳香族溶剤例えばトルエン、ベンゼン等に非常によくとける。もし反応が高温度（65℃以上）で行われるならば、可成りの量の交叉結合生成物が得られ、そしてそれは高温度ですら芳香族溶剤に不溶性である。

もし反応が0℃以下の温度で行われるならば、交叉結合は起らず又生成される重合体は独占的に線状チェーンであるが、反応の速度は極めて低いものである。

結晶重合体の生成は常に種々の量の無定形重合体の生成によつて完了され、その単量体単位は、可成りの程度にまで1,2-連鎖を有する。

無定形生成物よりの結晶生成物の分離は、反応生成物より無定形生成物を溶剤抽出、例えば脂肪族エーテル及びケトン、好ましくは酸素の存在なしで抽出する事によつて除去することに容易に為し得る。アセトン、エーテル、ヘプタン又はベンゼンによる連続抽出により例えば、沸騰ヘプタン又はベンゼンに可溶な結晶重合体よりアセトン可溶（低分子量）又はエーテル可溶（高分子量）の無定形重合体を分離することが出来る。

結晶イソタクティク1,2-ポリブタジエンは種々の木材、紙又は他の薄片材料のシートより積層材を生成する結合材として、又押出或は射出成型法による成型物の成型材料として使用できる。結合剤又は成型物の結晶度並に溶解度は、交叉結合がチェーンの間に生成されるならば低下される。この様な交叉結合は、1,2-イソタクティクポリブタジエンを實際成形に先立つて硫黄の如き硫化助剤及び硫化促進剤又は遊離基を含有する添加物質と混合する化学処理によつて生成し得る。交叉結合は又 $\beta$ 及び $\alpha$ -線を使用する幅射によつて生成し得る。

—アセトン可溶：全体の29%

—エーテル可溶：全体の24%、X-線で無定形

—ベンゼン可溶：全体の11%、X-線試験で1,2-シンジオタクティク構造を有する結晶であり、赤外線試験は二重結合の94%がビニール結合であることを示す。

—残渣：全体の36%、X-線試験で1,2-シンジオタクティク構造を有する結晶であり、赤外線スペクトルは二重結合の95%がビニール結合であることを示す。

## 実施例 2

予め空にした250ccの振盪型オートクレーブに、50ccの無水ベンゼンに溶解したクロムヘキサフエニールカルビールアミン0.00106モルと30ccの無水ベンゼンに溶解したトリエチルアルミニウム0.0106モルとを連続して導入する。

オートクレーブは運動し始め3,4分の後60gの工業用（98%）ブタジエンを添加する。

オートクレーブは20℃の温度で約6時間運動し続け、30ccのメタノールが触媒を分解する為に添加され、未反応ブタジエンは回収される。

反応生成物は実施例1で述べたのと同様に処理される。

26gの固体ポリブタジエンが生成され、そしてそれは沸騰アセトン、エーテル及びベンゼンで抽出して次の分別物に分別される。

—アセトン可溶：全体の39%、X-線で無定形

—エーテル可溶：全体の43% "

—ベンゼン可溶：全体の11%、X-線試験によれば、この分別物は結晶であり、1,2-シンジオタクティクと多量の1,2-イソタクティクポリブタジエンとの混合物より成る。

1,2-イソタクティクポリブタジエンは又（フィルムを含む）シート又は繊維を生成するために押出する事ができ、そしてそれは延伸後合成繊維の最良の型式に匹敵する物理的性質を発揮する。

1,2-ポリブタジエンは又可塑剤並に可塑剤として作用させる為に、少量添加されるスチレンの如き生成物と混合する事ができ、又遊離基を供給する促進剤の作用で共重合される。

ビニール基の高反応度の為に、1,2-ポリブタジエンは異なつた型式の共重合体を生成するのに使用することができ、一方異なつた作用基をそれに導入する事もできる。

次の実施例は本発明を説明する為に与えられるものである。

## 実施例 1

予め空にした250ccの振盪型オートクレーブに50ccの無水ベンゼンに溶解したクロムヘキサフエニールカルビールアミン0.00225モルと30ccの無水ベンゼンに溶解したトリエチルアルミニウム0.0071モルとを連続的に導入する。

オートクレーブは運動し始め、3,4分後70gの工業用（98%）ブタジエンが添加される。

オートクレーブは20℃の温度で約6時間運動し、30ccのメタノールが触媒を分解する為に添加され、未反応ブタジエンは回収される。

反応生成物は移され、凝塊は塩酸で酸性化したメタノールを添加することによつて有効に行われ、重合体はメタノールで十分に洗滌した後50℃で真空乾燥される。

30gの固体ポリブタジエンが生成され、そしてそれは沸騰、アセトン、エーテル及びベンゼンによる連続抽出の手段で分別される。

次の分別物が得られる。

一残 渣：全体の7%、これはベンゼン抽出の際、多量のイソタクテイツクを有するイソタクテイツクとシンジ  
オタクテイツク重合体の混合物より成る。

#### 実施例 3

予め空にした250ccの振盪型オートクレープに、50ccの無水ベンゼンに溶解したクロムヘキサフェニールカルビールア  
ミン0.00102モルと30ccの無水ベンゼンに溶解したトリエチルアルミニウム0.0143モルとを連続して導入する。  
オートクレープは運動し始め、2分後50gの工業用(98%)ブタジエンを添加する。オートクレープは20℃の温度で約  
10時間運動し続けられる。重合はメタノールの添加によつて停止される。

生成物は前述の実施例で述べた様に処理される。

15.25gの固体重合体が得られ、沸騰アセトン、エーテル、ベンゼンで抽出して分別すると次の分別物が得られる。

アセトン抽出物：全体の70%、X線で無定形

エーテル抽出物：全体の22% //

ベンゼン抽出物：全体の8%、X線試験により1, 2-イソタクテイツク構造を有する結晶であり、30℃、トルエンに  
於ける真粘度は5(分子量、約400,000)であり、第一次転移温度は123~124℃である。赤外線スペ  
クトルは二重結合の少くとも95%はビニール結合であることを示す。

#### 実施例 4

予め空にした250ccの振盪型オートクレープに50ccの無水ベンゼンに溶解したクロムヘキサ-p-メトオキシフェニ  
ールカルビールアミン0.00107モルと40ccの無水ベンゼンに溶解したトリエチルアルミニウム0.0107モルとを連続して  
導入する。

オートクレープが運動し始めた後65gの工業用(98%)ブタジエンを添加する前述の実施例に於ける様に操作すると  
17gの固体重合体が得られ、それは普通の方法で分別して次のものが得られる。

アセトン抽出物：全体の50%

エーテル抽出物：全体の19%、X-線試験によれば無定形

ベンゼン抽出物：全体の9%、X-線試験で1, 2-イソタクテイツク構造を有する結晶であり、赤外線スペクトルは  
二重結合の約95%がビニール結合であることを示す。

残 渣：全体の22%、X-線試験で1, 2-イソタクテイツク構造を有する結晶であり、痕跡のシンジオタ  
クテイツク重合体の存在は注意すべきである。赤外線スペクトルは二重結合の少くとも95%がビニール  
結合であることを示す。

#### 実施例 5

予め空にした250ccの振盪型オートクレープに、50ccの  
無水ベンゼンに溶解したクロム-p-メトオキシフェニ  
ールカルビールアミン0.00107モルと30ccの無水ベン  
ゼンに溶解したトリエチルアルミニウム0.0150モルとを  
連続して導入する。

オートクレープが運動し始めて35gの工業用(98%)ブ  
タジエンを添加する。オートクレープは20℃の温度で6時  
間運動を続けると10gの固体重合体が生成され、それは無  
定形部分を除去する為に沸騰エーテルで抽出される。

残渣はX-線試験で1, 2-イソタクテイツク構造を有  
する結晶であり、赤外線スペクトルは二重結合の少くとも  
95%がビニール結合であることを示す。

#### 実施例 6

500ccの丸底フラスコに窒素雰囲気中で60ccの無水n-  
ヘプタンに懸垂したクロムトリピリシン-トリカルボニ  
ル0.00365モルを導入する。滴下漏斗より急速に40ccの  
無水n-ヘプタンに溶解したアルミニウムトリエチル  
0.0128モルを添加する。工業用ブタジエンをそれから10~  
15℃で液体を通して泡出し、2時間反応を止めてメタノ  
ールをフラスコに添加する。生成物は前述の実施例同様に精  
製すれば4gの固体重合体が得られ、そしてそれは無定形  
部分を除去する為に沸騰エーテルで抽出される。

残渣はX-線試験で1, 2-シンジオタクテイツク構造  
を有する結晶である。

#### 実施例 7

250cc容量の振盪型オートクレープに窒素雰囲気中で導入  
する。

30ccの無水n-ヘプタンに懸垂したクロムトリピリ  
シン-トリカルボニル0.0053モル40ccの無水n-ヘ  
プタンに溶解したトリエチルアルミニウム0.053モル2分  
間振盪後、30gの工業用(98%)ブタジエンを添加する。  
オートクレープは10~15℃で6時間運動を続ける。

その後触媒を分解する為にメタノールを添加し、未反応  
のブタジエンを回収する。前述の実施例同様に精製後、7  
gの固体ブタジエンが得られ、その58%はエーテル可溶で  
X線試験で無定形である。

全体の45%はベンゼンに可溶であり、これはX線試験で  
1, 2-イソタクテイツク構造を有する結晶であり、一方  
赤外線スペクトルは二重結合の約93%がビニール結合であ  
ることを示す。残渣は全体の37.5%であり、X-線試験で  
1, 2-イソタクテイツク構造を有する結晶であり、一方  
二重結合の少くとも95%は赤外線試験でビニール結合であ  
る様である。

#### 実施例 8

純窒素を有する1/4の振盪型オートクレープに次の成

分を連続して導入する。—40ccの無水n—ヘプタンに懸垂せるクロムデヒリデンテトラカルボニール0.0024モル—40ccの無水n—ヘプタンに溶解したトリエチルアルミニウム0.0192モル3分間の振盪後50gの工業用ブタジエンを添加する。10~15℃の温度で15時間振盪を続け、反応はメタノールの添加によつて停止される。

生成重合体は実施例1同様に精製、乾燥する。

6gの固体重合体が斯くして生成され、エーテル及びベンゼン抽出によつて次の様に分別される。

—エーテル抽出物：X—線で無定形

—ベンゼン抽出物：1, 2—イソタクテイツクで結晶

赤外線スペクトルは二重結合の少くとも94%がビニール型であることを示す。

—ベンゼン抽出の残渣：この残渣のX—線試験は明かにイソタクテイツク型の結晶である構造を示す。

#### 実施例 9

空気を注意して除去した1/2lの振盪型オートクレーブに次の成分を添加する—50ccベンゼンに溶解したクロムアセチルアセトネート0.0028モル—50ccベンゼンに溶解したトリエチルアルミニウム0.028モル

1~2分間の振盪後約80gの工業用(98%)ブタジエンを小シリンダーより容器に移す。

振盪は10~15℃の温度で約4時間継続し、反応は20ccのメタノールの添加で停止される。

未反応ブタジエンは回収され、得られる重合体はメタノール及び稀塩酸で凝固され、メタノールで充分洗滌し50℃を超えない温度で真空乾燥する。

11gの重合体が生成され、それはアセトン、エーテル及びベンゼンで抽出で分別される。アセトン及びエーテルに不溶で、沸騰ベンゼンに可溶な部分は結晶でイソタクテイツク型である。

この分別物の赤外線試験は単量体単位の少くとも95%は1, 2—連鎖を有することを示している。

#### 実施例 10

予め空にし、純窒素を充填した1/2l振盪型オートクレーブに所定の順序で次の成分を導入する。

—クロムヘキサカルボニール 0.004モル

—110℃に溶解したトリエチルアルミニウム

0.0285モル

—工業用(98%)ブタジエン 70g

振盪を始め、60~65℃の温度で約6時間で継続される。反応はメタノールの添加で停止され、反応生成物はHClで酸性としたメタノールで数回処理され、実に純メタノールで洗滌され、真空乾燥される。

11.2gの固体重合体が生成され、沸騰エーテルとn—ヘプタンとの連続抽出によつて次の様に分別される。

—エーテル抽出物：X—線で無定形

—ヘプタン抽出物：この抽出物のX—線試験はイソタクテイツクの構造で結晶であることを示す。この分別物の赤外線試験は二重結合の少くとも93%がビニール型

であることを示す。

—ヘプタン抽出物の残渣—ヘプタン抽出物と同じ構造を有する。

#### 実施例 11

予め空にし、純窒素を充填した500ccの丸底フラスコに、70ccの無水n—ヘプタンに懸垂せるクロムトリアミノ—トリカルボニール0.003モルを導入する。

更に、30ccの無水n—ヘプタンに於ける0.018モルのトリエチルアルミニウム溶液を約2分で滴下漏斗より添加する。

工業用(98%)ブタジエンを20℃の温度を保ちつつ数時間泡出し、反応は25ccのメタノールを添加して停止する。生成物は更にメタノールを添加することによつて完全に凝固され、前述の実施例と同様に精製される。

無定形部分を除去する為に沸騰エーテルで抽出した後、X—線試験で1, 2—シンチオタクテイツク構造を有する結晶である残渣が得られ、一方イソタクテイツク重合体の不純物が存在する。

#### 実施例 12

予め空にし、純窒素を充填した500ccの丸底フラスコに70ccの無水n—ヘプタンに懸垂したクロムトリアミノ—トリカルボニール0.0031モルを導入する。

更に30ccの無水n—ヘプタンに於ける0.0435モルのトリエチルアルミニウム溶液を約2分で滴下漏斗より添加する。

工業用(98%)ブタジエンを20℃の温度を保ちながら泡出し、反応は2時間後25ccメタノールを添加して停止する。

生成物は更にメタノールを添加することによつて完全に凝結され、前述の実施例と同様にして精製される。

無定形部分を除く為に沸騰エーテルで抽出した後、X—線試験で1, 2—イソタクテイツク構造を有する結晶である残渣が得られる。赤外線スペクトルは二重結合の少くとも95%がビニール型であることを示す。

#### 特 許 請 求 の 範 囲

週期律表の第三族の金属の金属—アルキル化合物とクロム化合物とが炭素と酸素及び(又は)窒素との間の二重結合を有する基と配位結合されている有機クロム錯化合物とを反応させて生成した触媒の助けでブタジエンを重合させることを特徴とする1,2連鎖を有する線状ブタジエン重合体を生成する方法。

#### 附 記

1 金属—アルキル化合物とクロム化合物との間のモル比は、各酸素及び窒素原子に対する1モル以上の金属—アルキル化合物を複数結合でクロム化合物に於ける炭素原子と結合させる様にし、而もX線分析で測定して6.45Åの恒等週期を有する結晶、イソタクテイツク、1,2—ブタジエン重合体は、存在する無定形1,2—重合体を溶剤で抽出することによつて粗製重合生成物より生成される様にする特許請求の範囲記載の方法。

2 金属—アルキル化合物とクロム化合物との間のモル比は、各酸素及び窒素原子に対する1モル以下の金属—アルキル化合物を多量結合でクロム化合物に於ける炭素



- 原子と結合させる様にし、而も結晶シンジオタクテイツク1,2-ブタジエン重合体は存在する無定形1, 2-重合体を溶剤で抽出することによつて粗製重合生成物より生成される様にする特許請求の範囲記載の方法。
- 3 重合を-80~150℃の温度、好ましくは0~65℃の温度でなす特許請求の範囲記載の方法。
- 4 金属-アルキル化合物がアルミニウムトリアルキルである特許請求の範囲記載の方法。
- 5 クロムの有機錯化合物は、クロムヘキサカルボニール又はクロムカーボニールであり而もその1個又は夫以上のCO基はアムモニア又はピリジンの如き同位の塩基分子で置換される特許請求の範囲記載の方法。
- 6 クロムの有機錯化合物はクロム アルキル又はアルカルビールアミンである特許請求の範囲記載の方法。
- 7 クロムの有機錯化合物はクロム アセチルアセトネートである特許請求の範囲記載の方法。
- 8 重合はベンゼン又はn-ヘプタンの如き不活性化水素溶剤の存在でなす特許請求の範囲記載の方法。
- 9 粗製重合生成物よりの無定形重合体の抽出はエーテルでなす附記第1及び2項記載の方法。
- 10 前述の特許請求の範囲及び附記により生成される。単量体単位の1, 2-連鎖とイソタクテイツク配置を有する線状結晶ブタジエン重合体。
- 11 附記第10項のブタジエン重合体より成る可塑材料、弾性材料、織物繊維。

